

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60805

(P2002-60805A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 2 F 9/00		B 2 2 F 9/00	B 4 G 0 6 5
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	B 4 K 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-254468(P2000-254468)

(22) 出願日 平成12年8月24日(2000.8.24)

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72) 発明者 戸嶋 直樹

東京都板橋区西台4-3-5-511

(72) 発明者 白石 幸英

山口県宇部市大字中野開作190-1 中州
郷ハイツ201

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規な多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法の提供。

【解決手段】 (1) 1種類のみの金属イオン含有液を還元して得られた金属コロイド液を調製し、(2) 前記(1)の方法で得られた、金属の種類が異なった金属コロイド液を、複数種混合することを特徴とする多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 1種類のみの金属イオン含有液を還元して得られた金属コロイド液を調製し、(2) 前記(1)の方法で得られた、金属の種類が異なった金属コロイド液を、複数種混合することを特徴とする多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【請求項2】 複数種の金属が、いずれも貴金属である請求項1記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【請求項3】 前記金属のうち少なくとも1つが銀である請求項1または2いずれか記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【請求項4】 貴金属の組合せが、Ag-Pd、Ag-RhまたはAg-Ptである請求項3記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【請求項5】 金属コロイド液の調製にあたりコロイド保護剤を用いる請求項1～4いずれか記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【請求項6】 前記コロイド保護剤が親水性高分子である請求項5記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者らは、先に一液中に存在する二種の貴金属を同時に還元すると、二元金属ナノクラスター分散液(いいかえれば二元金属粒子コロイド分散液)が得られること、この二元金属ナノクラスターは、一方の金属をコアに他の金属がシェルとなったコア/シェル型構造をもつものであることを発表した〔N. Toshi-
ma and T. Yonezawa, New J. chem., 22, 1179 (1998)〕。

【0003】前述の技術は、同じ液中で二種の金属が還元されて、二種の原子ができ、これがその場で結合し、固溶体化して合金状になるものや、金属の組合せによっては一方の金属がコア(核)になり他方の金属がシェル(殻)となってコア/シェル型クラスターとなったり、クラスターインクラスター(cluster-in-cluster)構造、いいかえればそれぞれの金属がいくつか集合したものがさらに集ったような構造となっていることがわかってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法を提供する点にある。なお、本発明における多元複合系金属粒子コロイド分散液とは、前述のような構造のもののほか例えばコアとなる第一の金属粒子上に第二の金属が斑状、帯状あるいは殻状に被覆したもの、または金属粒子

中に他の金属層が喰い込んだ状態のもの、さらには一部合金化したものなどを総称している。

【0005】

【課題を解決するための手段】従来、二元金属コロイドを調製するためには、二種の金属イオンが一液中に共通して存在している系において、二種の金属イオンを同時還元するか、または逐次還元することが不可欠であると考えられていたが、驚くべきことに、本発明者らは、金属毎に別々の液中で還元しておいたものを、ただ単に混合するだけで多元複合系金属粒子コロイド分散液が調製できることを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】本発明の第一は、(1) 1種類のみの金属イオン含有液を還元して得られた金属コロイド液を調製し、(2) 前記(1)の方法で得られた、金属の種類が異なった金属コロイド液を、複数種混合することを特徴とする多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0007】本発明の第二は、複数種の金属が、いずれも貴金属である請求項1記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0008】本発明の第三は、前記金属のうち少なくとも1つが銀である請求項1または2いずれか記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0009】本発明の第四は、貴金属の組合せが、Ag-Pd、Ag-RhまたはAg-Ptである請求項3記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0010】本発明の第五は、金属コロイド液の調製にあたりコロイド保護剤を用いる請求項1～4いずれか記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0011】本発明の第六は、前記コロイド保護剤が親水性高分子である請求項5記載の多元複合系金属粒子コロイド分散液の製造方法に関する。

【0012】本発明における金属イオン供給源としては、とくに制限するものではないが、金属のハロゲン化物、酢酸金属塩、過ハロゲン酸金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、炭酸金属塩、修酸金属塩などの各種酸の金属塩などを挙げることができる。

【0013】前記金属としては、Ag、Cu、Auのような貨幣金属のほかRu、Rh、Pd、Os、Ir、Ptよりなる白金族金属が好ましい。

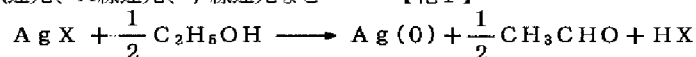
【0014】二元金属コロイドを形成するための金属の組合せは、前項で挙げた金属の組合せが好ましいが、とくにAg-Pd、Ag-Rh、Ag-Ptといった少なくとも一方の金属がAgである場合には、金属コロイド液を高い温度ではなく、室温で混合しただけで、多元複合系金属粒子コロイド分散液を得ることができる。

【0015】混合に供される金属コロイド液の金属粒子は、平均粒径が100nm以下、好ましくは50nm以

下、とくに好ましくは10nm以下である。下限はないが、好ましくは0.8nm以上である。

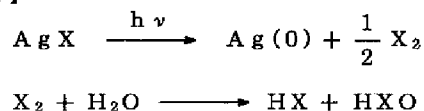
【0016】前記金属イオン含有液を形成するための溶媒としては、水、アルコール類、エチレングリコール類およびエーテル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0017】前記還元剤は、対象金属を還元できる還元剤であれば、とくに制限はなく、化学還元剤のほか光還元、超音波還元、電気還元、X線還元、 γ 線還元など*



であり、還元剤として光を用いたケースでは

【化2】



となり、HXなどが系中に残るが溶媒を留去するとき、HXなどは一緒に除去される。式中、Ag(0)は、還元されて0価の金属になっていることを示す。

【0019】還元剤の使用量は、金属1モルに対し、1モル以上存在すればよく、好ましくは1~100モルである。

【0020】前記コロイド保護剤としては、親水性高分子、金属配位性分子、両親媒性分子および/またはアニオン性化合物を挙げることができる。

【0021】前記コロイド保護剤の使用量は、金属1モルに対し、0.1モル以上存在すればよく、好ましくは1~50モルである。なお、コロイド保護剤が高分子の場合には、そのモノマー単位当りのモル数に換算したもの

【0022】前記親水性高分子としては、ポリビニルピロリドン〔たとえばポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)〕、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸塩のように、アミド基、水酸基、カルボキシル基および/またはアミノ基を含有するポリマーあるいはこれら親水性ホモ重合体形成用モノマーの共重合体などのほか、シクロデキストリン、アミノペクチン、メチルセルロース、ゼラチンなどの天然物を挙げることができる。

【0023】前記金属配位性分子としては、アミノ基、チオール基、ジスルフィド基、アミド基、カルボン酸基、ホスフィン基、スルホン酸基など金属に配位することのできる官能基を1つ以上持つ有機分子および一酸化炭素、一酸化窒素をあげることができる。

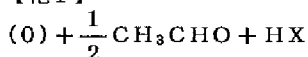
【0024】前記両親媒性分子としては、各種一官能性または多官能性界面活性剤(アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性いずれでも可)たとえばドデシル硫酸ナトリウム、ポリエチレングリコールモノラウレートなどを挙げることができる。

【0025】前記アニオン性化合物としては、塩化物など*

*も使用することができる。また、化学還元剤としては、一級または二級アルコール類、グリコール類、酸素原子に隣接する炭素原子に水素原子が結合しているエーテル類、エタノールアミン類さらには水素化ホウ素類、ヒドラジンなどを挙げることができる。

【0018】金属イオン供給源としてAgX(Xはハロゲン)を、還元剤として、エタノールを用いたケースでみると、本発明における還元反応は

【化1】



※どのハロゲン化物、過塩素酸塩、各種アルコキシドなどのほか修酸、酒石酸、クエン酸などのカルボン酸の塩を挙げることができ、その塩としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを挙げることができる。

【0026】本発明により得られた多元複合系金属粒子コロイド分散液は、そのまま、あるいはそれを適当な担体に担持させて触媒として使用することができる。本発明の多元複合系金属粒子コロイド分散液中の多元金属粒子は、本発明者らが先に発表した同時還元法で得られた多元複合系金属粒子(同時還元以外の点は同じ方法、条件で得られたもの)より、やや大きい粒子となっているが、それにもかかわらず、同時還元法で得られたものより触媒活性が高い傾向を示すのは全く驚くべき現象である。

【0027】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0028】実施例1

(1) 銀粒子コロイド分散液の調製

還流冷却器付き100ミリリットルナス型フラスコに過塩素酸銀(小島化学製特級試薬)0.0068g(0.033ミリモル)およびポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)(東京化成工業製特級試薬)0.147g(1.32ミリモル、単量体単位)を入れ、反応器の空気部分を窒素置換した。これに蒸留水5ミリリットルを加え、磁気攪拌機を用いて十分攪拌した後、さらにエタノール45ミリリットルを加え、90~95℃で2時間加熱還流した。溶液は黄色に変化し、銀粒子コロイド分散液が得られた。銀粒子コロイド分散液のUV-Vis吸収スペクトルの結果、銀特有の表面プラズモン吸収による吸収極大が400nm付近に現れた。この溶液を透過型電子顕微鏡により分析した結果、銀粒子の平均粒径は7.6nmであった。

【0029】(2) ロジウム粒子コロイド分散液の調製
前記銀コロイド液の調製における過塩素酸銀に変えて、塩化ロジウム0.0087g(0.033ミリモル)を使用した以外は、銀粒子コロイド分散液の調製と同様に操作し、黒褐色の溶液を得た。ロジウム粒子コロイド分

散液のUV-Vi s吸収スペクトルは、吸収極大は観察されず、滑らかな右下がりの曲線であった。この溶液を透過型電子顕微鏡により分析した結果、粒子の平均粒径は2.2nmであった。

【0030】(3)パラジウム粒子コロイド分散液の調製

前記銀粒子コロイド分散液の調製における過塩素酸銀に変えて、酢酸パラジウム0.0074g(0.033ミリモル)を使用した以外は、銀粒子コロイド分散液の調製と同様に操作し、黒褐色の溶液を得た。パラジウム粒子コロイド分散液のUV-Vi s吸収スペクトルは、吸収極大は観察されず、滑らかな右下がりの曲線であった。この溶液を透過型電子顕微鏡により分析した結果、粒子の平均粒径は2.7nmであった。

【0031】(4)銀/ロジウム 複合金属粒子コロイド分散液の調製

100ミリリットルナス型フラスコに前記(1)記載の銀粒子コロイド分散液4ミリリットルと、前記(2)記載のロジウム粒子コロイド分散液16ミリリットルとを磁気攪拌機を用いて十分攪拌した。銀/ロジウムコロイドのUV-Vi s吸収スペクトルの結果、銀とロジウムの単なる算術平均を示さず、混合後時間が経つと図1に示すような滑らかな右下がりの曲線を示した。この結果は、銀粒子およびロジウム粒子の単独コロイド分散液の混合物ではなく、銀/ロジウム複合金属粒子コロイド分散液の生成を示唆している。透過型電子顕微鏡写真からも、銀およびロジウムの単なる混合ではないことが観察された。

【0032】実施例2(銀/パラジウム複合金属粒子コロイド分散液の調製)

100ミリリットルナス型フラスコに実施例1(1)記載の銀コロイド4ミリリットルと、実施例1(3)記載のパラジウムコロイド16ミリリットルとを磁気攪拌機を用いて十分攪拌した。銀/パラジウムコロイドのUV-Vi s吸収スペクトルの結果、銀とパラジウムの単なる算術平均を示さず、滑らかな右下がりの曲線を示した。この結果は、銀およびパラジウムの単独コロイドの単なる混合物ではなく、銀/パラジウム複合金属粒子コロイド分散液の生成を示唆している。透過型電子顕微鏡写真からも、銀およびパラジウムの単なる混合ではないことが観察された。

【0033】実施例3(水素化触媒としての利用)

30ミリリットルナス型フラスコに、実施例1(4)記載の銀/ロジウム複合金属粒子コロイド分散液を0.3ミリリットル(2.0×10⁻⁴ミリモル)入れ、溶媒としてエタノール18.7ミリリットルを加え、水素雰囲気下、磁気攪拌機を用いて2時間30℃で十分攪拌した。2時間後、水素化反応の基質としてアクリル酸メチル1ミリリットル(0.5ミリモル)を加え、消費した水素の量をガスビュレットにより読みとった。水素化触

媒活性は、水素化初速度を測定することにより評価した。調製した触媒の水素化触媒活性は、4.7モル-H₂モル-M⁻¹s⁻¹であった。

【0034】比較例1

同様に実施例1(1)記載の銀粒子コロイド分散液の水素化触媒活性を調べたところ、0.1モル-H₂モル-M⁻¹s⁻¹であった。

【0035】比較例2

同様に実施例1(2)記載のロジウム粒子コロイド分散液の水素化触媒活性を調べたところ、3.1モル-H₂モル-M⁻¹s⁻¹であった。

【0036】実施例4

(1)銀粒子コロイド分散液の調製

100ミリリットル石英製シュリンク管に過塩素酸銀(小島化学製特級試薬)0.0068g(0.033ミリモル)およびポリアクリル酸ナトリウム(Aldrich Chemical製特級試薬)0.124g(1.32ミリモル、単量体単位)を入れ、これに蒸留水25ミリリットルを加え、さらにエタノール25ミリリットルを加え、反応器の空気部分を窒素置換した。磁気攪拌機を用いて十分攪拌した後、500W高圧水銀灯にて1時間紫外線照射した。溶液は黄色に変化し、銀コロイド溶液が得られた。銀粒子コロイド分散液のUV-Vi s吸収スペクトルの結果、銀特有の表面プラズモン吸収による吸収極大が400nm付近に現れた。この溶液を透過型電子顕微鏡により分析した結果、銀粒子の平均粒径は3.7nmであった。

【0037】(2)パラジウム粒子コロイド分散液の調製

実施例4(1)の過塩素酸銀に変えて、酢酸パラジウム0.0074g(0.033ミリモル)を使用した以外は、実施例4(1)と同様に操作し、黒褐色の溶液を得た。パラジウム粒子コロイド分散液のUV-Vi s吸収スペクトルは、吸収極大は観察されず、滑らかな右下がりの曲線であった。この溶液を透過型電子顕微鏡により分析した結果、粒子の平均粒径は3.0nmであった。

【0038】(3)銀/パラジウム複合金属粒子コロイド分散液の調製

100ミリリットルナス型フラスコに実施例4(1)記載の銀コロイド18ミリリットルと、実施例4(2)記載のパラジウムコロイド2ミリリットルとを磁気攪拌機を用いて十分攪拌した。銀/パラジウムコロイドのUV-Vi s吸収スペクトルの結果、銀とパラジウムの単なる算術平均を示さず、滑らかな右下がりの曲線を示した。この結果は、銀およびパラジウムの単独コロイドの混合物ではなく、銀/パラジウム複合金属粒子コロイド分散液の生成を示唆している。透過型電子顕微鏡写真からも、銀およびパラジウムの単なる混合ではないことが観察された。

【0039】実施例5

還流冷却器付き100ミリリットルナス型フラスコに、実施例4(3)記載の銀/パラジウム複合金属粒子コロイド分散液を30ミリリットル入れ、凍結脱気した。エチレン：酸素(2：1)600ミリリットルの雰囲気下に静置し、閉鎖系で磁気攪拌機を用いて十分撹拌した後、3時間、170℃で加熱した。3時間後反応温度を0～5℃に冷却し、反応を停止した。反応溶液中の生成物をガスクロマトグラフ法(TSG-1カラムにより60℃、FID検出器)により分析定量したところ、調製した触媒のエチレン酸化触媒活性は、4.3モル-% 10モル-% $M^{-1}h^{-1}$ であった。

【0040】比較例3

同様に実施例4(1)記載の銀粒子コロイド分散液のエチレン酸化触媒活性を調べたところ、2.7モル-%

モル-% $M^{-1}h^{-1}$ であった。

【0041】比較例4

同様に実施例4(2)記載のパラジウム粒子コロイド分散液のエチレン酸化触媒活性を調べたところ、0.46モル-% $M^{-1}h^{-1}$ であった。

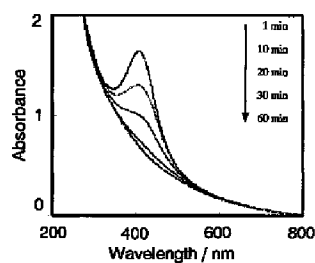
【0042】

【発明の効果】本発明により、予期もできない多元複合系金属粒子コロイド分散液の簡単な製法が提供でき、かつそのコロイド分散液は触媒としても有用であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】銀粒子コロイド分散液にロジウム粒子分散液を混合したときの銀表面プラズモン吸収が時間の経過とともに滑らかな右下り曲線に取れんしてゆくことを示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平川 和貴

三重県津市江戸橋2-83-3 スピニッチ
104

(72)発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3
号 ケミプロ化成株式会社内

Fターム(参考) 4G065 AA04 AB38X BA01 BA13

BB06 CA01 CA30

4K017 AA08 BA02 BB02 CA08 CA09

EJ01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060805

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl.

B22F 9/00

B01J 13/00

(21)Application number : 2000-254468

(71)Applicant : CHEMIPROKASEI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : TOSHIMA NAOKI

SHIRAISHI YUKIE

HIRAKAWA KAZUKI

FUKUOKA NAOHIKO

(54) METHOD FOR PRODUCING MULTICOMPONENT COMPOSITE METALLIC GRAIN COLLOID DISPERSED LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a multicomponent composite metallic grain colloid dispersed liquid only by mixing the liquids which are reduced separately every metal.

SOLUTION: In this method for producing multicomponent composite metallic grain colloid dispersed liquid, (1) a metallic colloidal liquid obtained by reducing liquid containing only one kind of metallic ion is prepared, and (2) plural kinds of the metallic colloidal liquids different in the kinds of metals obtained by the above method (1) are mixed.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](1) A manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid mixing two or more sorts of metallic colloid liquid which prepared metallic colloid liquid produced by returning one kind of metal ion content liquid, and was obtained by a method of (2) above (1), and in which metaled kinds differed.

[Claim 2]A manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 1 two or more sorts of whose metal [each] is the precious metals.

[Claim 3]claim 1 or 2 whose at least one of said metal is silver -- either -- a manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid of a statement.

[Claim 4]A manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 3 whose combination of the precious metals is Ag-Pd, Ag-Rh, or Ag-Pt.

[Claim 5]claims 1-4 it is in charge of preparation of metallic colloid liquid, and using a colloid protecting agent -- either -- a manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid of a statement.

[Claim 6]A manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 5 in which said colloid protecting agents are hydrophilic giant molecules.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art]If two sorts of precious metals which exist in 1 liquid previously are returned simultaneously, this invention persons, It announced that bimetallic nano cluster dispersion liquid's (if it puts in another way bimetallic particle colloid dispersion liquid's) being obtained and this bimetallic nano cluster are things with the core / shell mold structure where other metal became shell about one metal at the core. [N.Toshima and T.Yonezawa, New J.chem., 22, 1179 (1998)] .

[0003]Two sorts of metal is returned in the same liquid, and the above-mentioned art can do two sorts of atoms, Depending on what this joins together on that spot, intercrystallizes, and becomes alloy-like, and metaled combination, one metal becomes a core (core), and the metal of another side serves as shell (husks), and become a core / shell mold cluster, or, It has turned out that it has cluster ink raster (cluster-in-cluster) structure and structure for which those in which in other words some of each metal gathered gathered further.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is at the point of providing the manufacturing method of new plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid. With the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid in this invention. The thing which the second metal covered the shape of spots, band-like, or in the shape of husks on the first metal particles that becomes everything but the thing of the above structures, for example, a core, or the thing in the state where other metal layers ate in metal particles, the thing alloyed further in part, etc. are named generically.

[0005]

[Means for Solving the Problem]In order to prepare bimetallic colloid conventionally, it was considered to be indispensable in a system which exists [be / it / under / 1 liquid / community], two sorts of metal ions carried out simultaneous reduction of two sorts of metal ions, or returned one by one, but. To a surprising thing, this invention persons find out that plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid can be prepared only by merely mixing what was returned in separate liquid for every metal, and complete this invention to it.

[0006]It is related with a manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid mixing two or more sorts of metallic colloid liquid which prepared metallic colloid liquid produced by returning (1) 1 kind metal ion content liquid the first of this invention, and was obtained by a method of (2) above (1), and in which metaled kinds differed.

[0007]The second of this invention is related with a manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 1 two or more sorts of whose metal [each] is the precious metals.

[0008]claim 1 whose at least one of said metal is silver the third of this invention -- or it is related with a manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid of a statement 2 either.

[0009]It is related with a manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 3 whose combination of the fourth precious metals of this invention is Ag-Pd, Ag-Rh, or Ag-Pt.

[0010]a claim the fifth of this invention is in charge of preparation of metallic colloid liquid, and using a colloid protecting agent -- it is related with a manufacturing method of plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid of a statement one to 4 either.

[0011]The sixth of this invention is related with a manufacturing method of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid according to claim 5 in which said colloid protecting agents are hydrophilic giant molecules.

[0012]Especially as a metal ion supply source in this invention, although it does not restrict, metal salt of various acid, such as a metaled halogenide, acetic acid metal salt, fault halogen acid metal salt, sulfuric acid metal salt, nitric acid metal salt, carbonic acid metal salt, and oxalic acid metal salt, etc. can be mentioned.

[0013]A platinum metal which consists of Ag, Cu, Ru besides a coinage metal like Au, Rh, Pd, Os, Ir, and Pt as said metal is preferred.

[0014]Combination of metal for forming bimetallic colloid, Although combination of metal quoted for the preceding clause is preferred, when [which was called especially Ag-Pd, Ag-Rh, and Ag-Pt] metal of a method of one is Ag at least, plural multicomputer system metal-

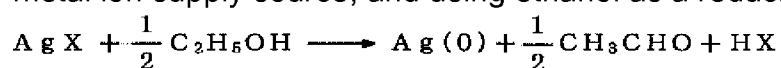
particles colloidal dispersion liquid can be obtained only by mixing metallic colloid liquid not at a high temperature but at a room temperature.

[0015]100 nm or less of mean particle diameter [50 nm or less of] of metal particles of metallic colloid liquid with which mixing is presented is 10 nm or less especially preferably preferably. Although there is no minimum, it is 0.8 nm or more preferably.

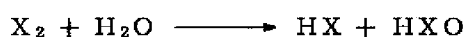
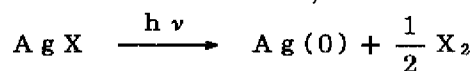
[0016]It is preferred to use at least one sort chosen from a group which consists of water, alcohols, ethylene glycol, and ether as a solvent for forming said metal ion content liquid.

[0017]If said reducing agent is a reducing agent which can return object metal, there is no restriction in particular and photoreduction, ultrasonic reduction, electric reduction, X ray reduction, gamma ray reduction, etc. can be used besides a chemicals reducing agent. As a chemicals reducing agent, the first class or the second class alcohols, glycols, ether that a hydrogen atom has combined with a carbon atom contiguous to an oxygen atom, ethanolamines and also boron hydride, hydrazine, etc. can be mentioned.

[0018]A reduction reaction in this invention if it sees in a case used AgX (X is halogen) as a metal ion supply source, and using ethanol as a reducing agent [Formula 1]



In the case come out, are and using light as a reducing agent [Formula 2]



Although a next door, HX, etc. remain into a system, when distilling off a solvent, HX is removed together. It is shown among a formula that it is returned and Ag (0) has become zerovalent metal.

[0019]1 mol or more of the amount of the reducing agent used should just exist to 1 mol of metal, and is 1-100 mol preferably.

[0020]As said colloid protecting agent, hydrophilic giant molecules, a metal ligating property molecule, an amphipatic molecule, and/or an anionic compound can be mentioned.

[0021]0.1 mol or more of the amount of said colloid protecting agent used should just exist to 1 mol of metal, and is 1-50 mol preferably. When colloid protecting agents are polymers, what was converted into the number of mols per the monomeric unit is applied.

[0022]As said hydrophilic giant molecules, it is a polyvinyl pyrrolidone. [For example, poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)] Like polyvinyl alcohol and poly(meta) acrylate, an amide group, Natural products which are the copolymers of polymer containing a hydroxyl group, a carboxyl group, and/or an amino group or a monomer for these hydrophilic nature gay polymer formation, etc., such as others and aminopectin, methyl cellulose, cyclodextrin, and gelatin, can be mentioned.

[0023]An organic molecule and carbon monoxide, and nitric oxide which have one or more functional groups which can be configured to metal, such as an amino group, a thiol group, a disulfide group, an amide group, a carboxylic acid group, a phosphine group, and a sulfonic group, as said metal ligating property molecule can be raised.

[0024]As said amphipatic molecule, one functionality or a polyfunctional surface-active agent (anionic, cationicity, nonionicity, or both sexes are good), for example, sodium dodecyl sulfate, polyethylene glycol monolaurate, etc. can be mentioned in some numbers.

[0025]As said anionic compound, a salt of carboxylic acid, such as other oxalic acid which is halogenides, such as a chloride, a perchlorate, various alkoxides, etc., tartaric acid, and citrate, can be mentioned, and alkali metal salt, ammonium salt, amine salt, etc. can be mentioned as the salt.

[0026]The plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid obtained by this invention can make a suitable carrier able to support remaining as it is or it, and can be used as a catalyst. Although plural metal particles in plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid of this invention are a little larger particles than plural multicomputer system metal particles (what was obtained on a method that points other than simultaneous reduction are the same, and conditions) obtained by simultaneous reduction which this invention persons announced previously, Nevertheless, a completely surprising phenomenon shows a tendency for catalytic activity to be higher than what was obtained by simultaneous reduction.

[0027]

[Example]Although an example and a comparative example are given to below and this invention is explained to it, thereby, this invention is not limited at all.

[0028]Example 1. In the 100-ml eggplant type flask with a preparation reflux condenser of silver granule child colloidal dispersion liquid, (1) 0.0068g (0.033 millimol) of silver perchlorate (reagent chemicals made from islet chemicals), and 0.147g of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (Tokyo Kasei Kogyo reagent chemicals). (1.32 Millimol and monomeric unit) were put in and the nitrogen purge of the air part of a reactor was carried out. After adding 5 ml of distilled water to this and agitating enough using a magnetic stirrer, 45 ml of ethanol was added further and heating flowing back was carried out at 90-95 ** for 2 hours. The solution changed to yellow and silver granule child colloidal dispersion liquid was obtained. The absorption maximum by surface plasmon absorption peculiar to silver appeared near 400 nm as a result of the UV-Vis absorption spectrum of silver granule child colloidal dispersion liquid. As a result of a transmission electron microscope's analyzing this solution, the silver granule child's mean particle diameter was 7.6 nm.

[0029](2) It changed into silver perchlorate in preparation of the preparation aforementioned silver colloid liquid of rhodium particle colloid dispersion liquid, and except having used 0.0087

g (0.033 millimol) of rhodium chlorides, it was operated like preparation of silver granule child colloidal dispersion liquid, and the dark-brown solution was obtained. Absorption maximum was not observed but the smooth lower right of the UV-Vis absorption spectrum of rhodium particle colloid dispersion liquid was a curve of **. As a result of a transmission electron microscope's analyzing this solution, the mean particle diameter of particles was 2.2 nm.

[0030](3) It changed into silver perchlorate in preparation of the preparation aforementioned silver granule child colloidal dispersion liquid of palladium particle colloid dispersion liquid, and except having used 0.0074 g (0.033 millimol) of palladium acetate, it was operated like preparation of silver granule child colloidal dispersion liquid, and the dark-brown solution was obtained. Absorption maximum was not observed but the smooth lower right of the UV-Vis absorption spectrum of palladium particle colloid dispersion liquid was a curve of **. As a result of a transmission electron microscope's analyzing this solution, the mean particle diameter of particles was 2.7 nm.

[0031](4) Silver/rhodium 4 ml of silver granule child colloidal dispersion liquid of the aforementioned (1) statement and 16 ml of rhodium particle colloid dispersion liquid of the aforementioned (2) statement were enough agitated using the magnetic stirrer in 100 ml of preparation eggplant type flask of composite metal particle colloid dispersion liquid. As a result of the UV-Vis absorption spectrum of silver / rhodium colloid, when the mere arithmetic average of silver and rhodium was not shown but after-mixing time had passed, the smooth lower right as shown in drawing 1 showed the curve of **. This result has suggested generation of the silver / rhodium composite metal particle colloid dispersion liquid instead of the mixture of the independent colloidal dispersion liquid of a silver granule child and rhodium particles. Also from the transmission electron microscope photograph, it was observed that it is not mere mixing of silver and rhodium.

[0032]Example 2 (preparation of silver / palladium composite metal particle colloid dispersion liquid)

4 ml of silver colloid given in Example 1 (1) and 16 ml of palladium colloid given in Example 1 (3) were enough agitated using the magnetic stirrer in the 100-ml eggplant type flask. As a result of the UV-Vis absorption spectrum of silver/palladium colloid, the mere arithmetic average of silver and palladium was not shown, but the smooth lower right showed the curve of **. This result has suggested generation of the silver / palladium composite metal particle colloid dispersion liquid instead of the mere mixture of silver and independent colloid of palladium. Also from the transmission electron microscope photograph, it was observed that it is not mere mixing of silver and palladium.

[0033]Example 3 (use as a hydrogenation catalyst)

0.3 ml (2.0×10^{-4} millimol) of silver / rhodium composite metal particle colloid dispersion liquid given in Example 1 (4) are put into a 30-ml eggplant type flask, 18.7 ml of ethanol was added

as a solvent, and it agitated enough at 30 °C under a hydrogen atmosphere for 2 hours using the magnetic stirrer. The quantity of the hydrogen which added 1 ml (0.5 millimol) of methyl acrylate as a substrate of a hydrogenation reaction 2 hours afterward, and was consumed was read with gas buret. Hydrogenation catalyst activity was evaluated by measuring hydrogenation initial velocity. The hydrogenation catalyst activity of the prepared catalyst was 4.7 Moreux H_2 Moreux $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

[0034]When the hydrogenation catalyst activity of silver granule child colloidal dispersion liquid given in Example 1 (1) was investigated like the comparative example 1, it was 0.1 Moreux H_2 Moreux $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

[0035]When the hydrogenation catalyst activity of rhodium particle colloid dispersion liquid given in Example 1 (2) was investigated like the comparative example 2, it was 3.1 Moreux H_2 Moreux $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

[0036]Example 4. In the shrink pipe made from 100 ml of preparation quartz of silver granule child colloidal dispersion liquid, (1) 0.0068g (0.033 millimol) of silver perchlorate (reagent chemicals made from islet chemicals), and 0.124g of sodium polyacrylate (reagent chemicals made from Aldrich Chemical). (1.32 Millimol and monomeric unit) were put in, 25 ml of distilled water was added to this, 25 ml of ethanol was added further, and the nitrogen purge of the air part of a reactor was carried out. After agitating enough using a magnetic stirrer, UV irradiation was carried out with 500W high-pressure mercury-vapor lamp for 1 hour. The solution changed to yellow and the silver colloid solution was obtained. The absorption maximum by surface plasmon absorption peculiar to silver appeared near 400 nm as a result of the UV-Vis absorption spectrum of silver granule child colloidal dispersion liquid. As a result of a transmission electron microscope's analyzing this solution, the silver granule child's mean particle diameter was 3.7 nm.

[0037](2) It changed into silver perchlorate of the preparation examples 4 of palladium particle colloid dispersion liquid (1), and except having used 0.0074 g (0.033 millimol) of palladium acetate, it was operated like Example 4 (1) and the dark-brown solution was obtained. Absorption maximum was not observed but the smooth lower right of the UV-Vis absorption spectrum of palladium particle colloid dispersion liquid was a curve of **. As a result of a transmission electron microscope's analyzing this solution, the mean particle diameter of particles was 3.0 nm.

[0038](3) 18 ml of silver colloid given in Example 4 (1) and 2 ml of palladium colloid given in Example 4 (2) were enough agitated using the magnetic stirrer in 100 ml of preparation eggplant type flask of silver / palladium composite metal particle colloid dispersion liquid. As a result of the UV-Vis absorption spectrum of silver/palladium colloid, the mere arithmetic average of silver and palladium was not shown, but the smooth lower right showed the curve

of **. This result has suggested generation of the silver / palladium composite metal particle colloid dispersion liquid instead of the mixture of silver and independent colloid of palladium. Also from the transmission electron microscope photograph, it was observed that it is not mere mixing of silver and palladium.

[0039]30 ml of silver / palladium composite metal particle colloid dispersion liquid given in Example 4 (3) were put into the 100-ml eggplant type flask with example 5 reflux condenser, and freezing deaeration was carried out. Ethylene: After settling under the atmosphere of 600 ml of oxygen (2:1) and agitating enough using a magnetic stirrer by a closed system, it heated at 170 ** for 3 hours. The reaction temperature after 3 hours was cooled at 0-5 **, and the reaction was suspended. When an analysis fixed quantity of the output in a reaction solution was carried out by gas chromatography (they are 60 ** and a FID detector by TSG-1 column), the ethylene oxidation catalytic activity of the prepared catalyst was 4.3 Moreux EO Moreux M⁻¹h⁻¹.

[0040]When the ethylene oxidation catalytic activity of silver granule child colloidal dispersion liquid given in Example 4 (1) was investigated like the comparative example 3, it was 2.7 Moreux EO Moreux M⁻¹h⁻¹.

[0041]When the ethylene oxidation catalytic activity of palladium particle colloid dispersion liquid given in Example 4 (2) was investigated like the comparative example 4, it was 0.46 Moreux EO Moreux M⁻¹h⁻¹.

[0042]

[Effect of the Invention]By this invention, the easy process of the plural multicomputer system metal-particles colloidal dispersion liquid whose expectation is also impossible could be provided, and the colloidal dispersion liquid was useful also as a catalyst.

[Translation done.]